

PRODUCTION OF FOAMED INORGANIC GLASS

Publication number: JP63144144

Publication date: 1988-06-16

Inventor: DOI YUICHI; SATO HIROYOSHI

Applicant: ASAHI CHEMICAL IND

Classification:

- **international:** C03C11/00; C03B19/08; C03C11/00; C03C11/00;
C03B19/00; C03C11/00; (IPC1-7): C03B19/08;
C03C11/00

- **europen:**

Application number: JP19860291418 19861209

Priority number(s): JP19860291418 19861209

[Report a data error here](#)

Abstract of JP63144144

PURPOSE: To produce an inorganic glass foam having low water-absorption and high water resistance, at a low temperature, by mixing natural glassy mineral having specific particle size with sodium hydroxide, metallic ion powder, a foaming agent and water, drying the mixture and foaming the product with heat. **CONSTITUTION:** 100pts.wt. of a natural glassy mineral having an average particle diameter of <=20μm is mixed with 15-25pts.wt. of sodium hydroxide (in terms of solid), 0.3-5.0pts.wt. of metallic iron powder and/or an iron compound, 0.1-5 pts.wt. of a foaming agent and >=20pts.wt. of water and the mixture is dried at <=200 deg.C and foamed by heating. The natural glassy mineral is e.g. obsidian, perlite, pitchstone, shirasu, firestone, etc. The foaming agent is a compound decomposing at about <=900 deg.C and generating gas, e.g. a metal carbonate such as calcium carbonate, magnesium carbonate, etc., a nitrate such as potassium nitrate, and carbon, SiC, etc.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑪ 公開特許公報 (A)

昭63-144144

⑤Int.Cl.⁴C 03 C 11/00
C 03 B 19/08

識別記号

庁内整理番号

6674-4G
7344-4G

⑩公開 昭和63年(1988)6月16日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑪発明の名称 無機ガラス発泡体の製造法

⑫特願 昭61-291418

⑬出願 昭61(1986)12月9日

⑭発明者 土井 雄一 茨城県猿島郡境町大字染谷106 旭化成工業株式会社内
⑮発明者 佐藤 裕喜 茨城県猿島郡境町大字染谷106 旭化成工業株式会社内
⑯出願人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

明細書

1. 発明の名称

無機ガラス発泡体の製造法

2. 特許請求の範囲

平均粒径20μ以下の天然ガラス質鉱物100重量部に対し、水酸化ナトリウムを固型分換算で1.5～25重量部、金属鉄粉及び/または鉄化合物0.3～5.0重量部、発泡剤0.1～5重量部、水分20重量部以上を添加・混合したのち、該混合物を200℃以下で乾燥し、ついで、加熱発泡させることを特徴とする無機ガラス発泡体の製造法

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、建築用、プラント用の不燃の断熱材として好適な無機ガラス発泡体の製造方法に関するものである。

(従来技術)

天然ガラスを原料としてガラス発泡体を製造する方法として次の(a)、(b)2つの方法が知られている。

a) 天然ガラスの黒曜石やシラスをそのまま加熱しガラス中に微量含まれる水分により発泡し、発泡した粒を加圧により融着させる方法(特公昭18-1942号公報、特開昭49-52807号公報、実開昭53-50759号公報等)。

b) 天然ガラスそのままの発泡では、高温を必要とするためこれにアルカリ成分を添加し変成した後、加熱発泡させる方法(特開昭60-36352号公報、特開昭60-77145号公報)。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら前記従来技術には、それぞれ次のべる様な問題点がある。即ち、a)の方法は、天然ガラスを粗粉碎するのみで発泡出来るという利点はあるものの、発泡は通常900℃以上の高温で行なわねばならない上に発泡・融着して得られた発泡体は、水分の急激な発泡により気泡が連通化し独立気泡性が低く吸水率が大きなものとなってしまう。それに比較してb)の方法は、アルカリ成分を加える事により800℃以下の低温で発泡させる事が出来る様になり、しかも気泡が連

通化していく吸水率の小さな発泡体が得られると
いう利点があるが、アルカリ成分を加えている為
に得られた発泡体が、水に侵され易く長期に使用
した場合吸水率が増加し問題となる。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、前記a), b)の従来技術の問題点
を解決し、吸水性が小さく、かつ耐水性の大きい
無機ガラス発泡体を低温で製造する技術に関する
ものである。

すなわち、本発明は、平均粒径20μ以下の天
然ガラス質鉱物100重量部に対し、水酸化ナト
リウムを固型分換算で15～25重量部、金属鉄
粉及び/または鉄化合物0.3～5.0重量部、発泡
剤0.1～5重量部および水20重量部以上を加え
て混合したのち、該混合物を200℃以下で乾燥
し、ついで、加熱発泡させることを特徴とする無
機ガラス発泡体の製造法である。

本発明の製造方法を用いる事により、吸水性が
小さく、かつ耐水性の大きい無機ガラス発泡体を
900℃以下の低温でも製造可能となつた。

リウムの使用量が15重量部より少ないと、発泡
温度が高くなるばかりでなく、気泡が連通化して
吸水率が大きくなつてしまつ。また使用量が、25
重量部より多いと発泡温度は、低下するもののアル
カリ溶出量が大きくなり、耐水性が悪くなり長
期にわたり使用すれば吸水率が大きくなつてしま
う。

本発明に用いる金属鉄粉とは、粒径1mm以下の
金属鉄粉及びステンレス等の鉄合金の粉末をいい、
金属鉄及び鉄合金の切削・研磨により生成する鉄
屑等も使用可能である。また表面など一部が酸化
されていてもかまわない。また天然ガラス質鉱物
を振動ミルやポールミル等を用いて粉碎する際に
粉碎装置壁や粉碎用鉄ポール等の粉碎メディアが
磨耗して天然ガラス粉末内に混入した鉄粉やステ
ンレス粉でもよい。また、鉄化合物としては、鉄
の酸化物、硫化物、水酸化物、ハロゲン化物、硫
酸塩、硝酸塩等やこれらの混合物及びこれら化
合物を主成分とする鉱物類が使用出来る。例えば、
酸化鉄(Fe_2O_3 , Fe_3O_4)や磁鉄鉱、赤鉄鉱、砂鉄

本発明に用いる天然ガラス質鉱物とは、天然に
産出する火山ガラス質鉱物の事で、例えば黒曜石、
真珠岩、松脂岩、シラス及び抗火石等があげられ
る。また、天然ガラス質鉱物は、平均粒径が20
μ以下である事が必要であり、好ましくは5～
15μである。ここで言う平均粒径とは、水を分
散媒体として使用して沈降法で光透過測定方式で
求めたメディアン径の事である。平均粒径が、20
μより大きいと、アルカリとの反応が進まず、比
重が0.25以下の発泡体は得られず、また気泡は
不均一かつ粗大となり断熱材として使用可能なも
のが得られない。

本発明に用いる水酸化ナトリウムとは、粒状、
フレーク状等の固型の水酸化ナトリウムや、種々の
濃度の水溶液状態の水酸化ナトリウム等が使用可
能である。また、該水酸化ナトリウムは、天然ガ
ラス質鉱物100重量部に対し、固型分換算で
15～25重量部添加する事が必要である。水酸
化ナトリウムは、天然ガラス質鉱物と反応し、水
溶化し発泡温度を下げる作用がある。水酸化ナト

リウムの使用量が15重量部より少ないと、発泡
温度が高くなるばかりでなく、気泡が連通化して
吸水率が大きくなつてしまつ。また使用量が、25
重量部より多いと発泡温度は、低下するもののアル
カリ溶出量が大きくなり、耐水性が悪くなり長
期にわたり使用すれば吸水率が大きくなつてしま
う。

本発明に用いる金属鉄粉及び/または鉄化合物
は、天然ガラス質鉱物100重量部に対し、0.3
～5重量部加える事が必要である。金属鉄粉及び/
または鉄化合物を添加する事により発泡体の比重
を低下させる事が出来る。また発泡体のアルカリ
溶出量を低下し耐水性も向上させる事が出来る。
金属鉄粉及び/または鉄化合物を5重量部以上加
えると発泡体の気泡が連通化し独立性がなくなり
吸水率が大きいものとなる。また0.3重量部以下
であると前記の効果の発現がみられない。

本発明に用いる発泡剤とは、900℃以下で分
解してガスを発生する物質のことで、例えば、炭
酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイド等
の金属炭酸塩；硝酸カリ等の硝酸塩；カーボン；
SiC等が使用できる。また、発泡剤は天然ガラス
質鉱物100重量部に対し0.1～5重量部加える
必要がある。発泡剤としては、炭酸塩、硝酸塩、
カーボンや炭化珪素等高温で気体を発生する物質

を用いる。発泡剤が0.1重量部以下では比重を低下させる効果はみられず、5重量部以上では、気泡が大きくなり連通化して吸水率が大きくなる。また発泡剤として炭酸塩を5重量部以上使用した場合には、天然ガラス質鉱物と高温下で反応して発泡後の比重が高くなってしまう。

本発明は、前記、天然ガラス質鉱物100重量部に、水酸化ナトリウム(固体分として)15~25重量部、金属鉄粉及び/または鉄化合物0.3~5重量部、発泡剤0.1~5重量部及び水を天然ガラス質鉱物100重量部に対して20重量部以上、好ましくは30~50重量部を加えて混合する。水の添加量が20重量部以下では均一に混合することができなくなり発泡むらが生ずる。また、これらは、例えば天然ガラス質鉱物、金属鉄粉及び/または鉄化合物及び発泡剤を混合したのち、別途水酸化ナトリウムを水に溶解した水酸化ナトリウム水溶液を加えて混合する方法等によつてもよく、要は乾燥前に各成分が均一に混合されれば何れの方法によつてもよい。このようにして

本発明の無機ガラス発泡体の製造方法によれば低密度でかつ吸水量が小さい無機ガラス発泡体を低温で製造する事ができる。さらにこの発泡体は、アルカリ溶出量が小さく耐水性が良いという効果も有するものである。

(実施例)

以下本発明を実施例により詳細に説明する。なお、本発明でいう平均粒径、嵩密度、減圧吸水率、アルカリ溶出量は、下記方法により測定したものである。

a) 平均粒径

0.2wt%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を分散媒体として使用した自然及び遠心沈降法で光透過測定方式で求めたメディアン径の事である。

b) 嵩密度

発泡体を一辺約5cmの立方体形状に切り出しその重量(タ)と寸法(縦、横、高さ)を測定し、次式により算出する。

$$\text{嵩密度} = \frac{\text{立方体の重量}(g)}{\text{縦}(cm) \times \text{横}(cm) \times \text{高さ}(cm)}$$

混合された混合物はペースト状あるいはスラリー状となる。混合に使用される機械装置としては、種々の混合機、混練機、例えばモルタルミキサー、ニーダー、攪拌式混合機等が使用できる。

混合によりペースト状あるいはスラリー状となつた混合物は、200℃以下、好ましくは60~160℃で乾燥する。乾燥温度が200℃以上では、加熱発泡時に比重が低下しない。乾燥温度200℃以下で乾燥した場合、水酸化ナトリウムと天然ガラス質鉱物との反応により結晶が生成する。ついで、該乾燥した混合物は、好ましくは、粉碎機等により3μ以下に粉碎して型枠に投入するか、またはそのまま適当な結合剤をつけて予備成形したのち型枠に投入し、該型枠内で通常700~800℃の温度で加熱発泡焼成させる。

本発明の製造方法によつて製造した無機ガラス発泡体は、比重が0.10~0.25でかつ独立気泡率が大きく吸水性が小さい。しかも耐水性が従来のものに比較して秀れたものである。

(発明の効果)

c) 減圧吸水率

嵩密度測定と同様に一辺約5cmの立方体の試料の重量と寸法を測定後、760mmHgの減圧下で60分間脱気した後、同減圧下で60分間浸水し吸水させる。その後試料を取り出し表面付着水をふき取つた後重量を測定し、次式により算出する。

試料中の空間容積(cm³)

$$= [\text{縦}(cm) \times \text{横}(cm) \times \text{高さ}(cm)] - \frac{\text{試料の吸水前重量}(g)}{\text{試料の真密度}(g/cm^3)}$$

減圧吸水率(%)

$$= \frac{[\text{吸水後重量}(g) - \text{吸水前重量}(g)]}{\text{試料中の空間容積}(cm^3)} \times \frac{1}{\text{水の密度}(g/cm^3)} \times 100$$

d) アルカリ溶出量

日本工業規格の化学分析用ガラス器具の試験方法(JIS R 3502)のアルカリ溶出試験の方法により測定を行つた。

実施例1

和田岬産の黒曜石を粉碎して平均粒度8μとし

た。この黒曜石粉末1.00重量部に対し、炭酸カルシウム粉末1.5重量部及び酸化第二鉄粉1.0重量部を加えて混合した。混合した粉末に、フレーク状水酸化ナトリウム2.0重量部を水道水3.5重量部に溶解して製造した水酸化ナトリウム溶液を加えて20分間混練した。混練後のペースト状の原料混合物をステンレス製のパットに入れ130℃で12時間乾燥を行つた。乾燥後の原料混合物をハンマーミルで2mmのフリイを全通する様に粉碎した。この粉碎粒をステンレス製の型枠中へ入れて、730℃迄加熱し発泡後、徐冷して発泡体を取り出した。この発泡体の嵩密度は、0.196g/cm³、減圧吸水率は、5.8vol%、アルカリ溶出量は6.1mg/cm²であつた。

実施例2～13及び比較例1～8

天然ガラス質鉱物、発泡剤、金属鉄粉及び/または鉄化合物、水酸化ナトリウムの種類及び使用量を表-1に示すように代える以外は、実施例1と全く同様に行つた。その結果を表-1に示す。

実施例14

を行い発泡体を得た。発泡体の嵩密度は、0.190g/cm³、減圧吸水率は6.2vol%、アルカリ溶出量は、6.7mg/cm²であつた。

比較例9

ペースト状の原料混合物の乾燥を250℃で12時間行つた点を除き実施例1と全く同様に行つた。発泡体の嵩密度は、0.283g/cm³、減圧吸水率7.2vol%，アルカリ溶出量は、6.2mg/cm²であつた。

以下余白

実施例1と同様に製造した原料混合物ペースト2.0重量部と実施例1と同様にして乾燥粉碎した粉碎粒1.00重量部とを混合して400×700×30mmの型枠(鋼製)に入れ押し固めた後、130℃、90分乾燥して脱型した。

この様にして製造した予備成形体をガス炉中で730℃で加熱発泡した後、徐冷して取り出した。得られた発泡体の嵩密度は、0.193g/cm³、減圧吸水率は6.0vol%、アルカリ溶出量は、6.2mg/cm²であつた。

実施例15

和田岬産の黒曜石を鉄ボールを粉碎メディアとして使用して振動ミルで粉碎し、平均粒径7.5μとした。粉碎前の黒曜石と粉碎後の黒曜石を蛍光X線分析により分析したところ鉄の含有量をTe₂O₃換算してそれぞれ、0.72重量%，1.5重量%であつた。粉碎中に鉄ボールが摩耗して鉄粉の状態で黒曜石粉の中均匀に混合している事が、光学顕微鏡でも確認できた。この黒曜石粉を用いて酸化第一鉄粉を加えない点を除き実施例1と全く同様

表-1

	天然ガラス質鉱物		発泡剤		水酸化ナトリウム		金属性粉又は 鉄化合物		発泡体の物性			備考	
	種類	平均粒度(μ)	使用量 (重量部)	種類	使用量 (重量部)	種類	使用量 (重量部)	種類	使用量 (重量部)	嵩密度 (g/cm ³)	減圧吸水率 (vol%)	アルカリ溶出量 (mg/cm ³)	
実施例 2	黒曜石 (和田岬産)	8	100	CaCO ₃	1.5	フレーク状 水酸化ナトリウム	20	鉄粉	1.0	0.195	6.0	6.7	
実施例 3									3.0	0.175	8.0	5.9	
比較例 1								—	0	0.216	6.0	9.5	
実施例 4								酸化 第二鉄	1.7	0.190	8.0	6.8	
実施例 5	シラス (鹿児島産)	7							0.7	0.230	10.1	7.0	
比較例 2		7						—	0	0.250	9.5	10.3	
実施例 6	黒曜石 (和田岬産)	8		ドロマイト	1.5			鉄粉	1.0	0.201	6.5	6.5	
実施例 7				CaCO ₃	2.0					0.190	6.8	6.3	
実施例 8					3.5					0.210	5.9	6.1	
比較例 3					6.0					0.260	20.0	5.9	

	天然ガラス質鉱物		発泡剤		水酸化ナトリウム		金属性粉又は 鉄化合物		発泡体の物性			備考	
	種類	平均粒度(μ)	使用量 (重量部)	種類	使用量 (重量部)	種類	使用量 (重量部)	種類	使用量 (重量部)	嵩密度 (g/cm ³)	減圧吸水率 (vol%)	アルカリ溶出量 (mg/cm ³)	
比較例 4	黒曜石 (和田岬産)	2.6	100	CaCO ₃	1.5	フレーク状 水酸化ナトリウム	20	酸化 第二鉄	1.0	0.348	8.5	15.0	
実施例 9		1.4	100							0.230	9.5	7.5	
実施例 10		8	100				23			0.175	5.0	9.5	
比較例 5							30			0.150	6.5	2.3	
比較例 6							12			0.395	8.8	4.2	
実施例 11						48%水酸化ナト リウム水溶液 (濃度分換算)	20	鉄粉		0.201	5.8	6.6	
実施例 12								硫酸 第一鉄		0.205	8.0	7.5	
実施例 13								硫酸 第一鉄		0.201	7.5	7.1	
比較例 7				—	0	フレーク状 水酸化ナトリウム	20	鉄粉		0.450	9.2	10.3	
比較例 8				CaCO ₃	1.5					0.248	4.3	9.8	水道水使用量 1/2重量部